

THE MICHAEL REACTION IN THE
MODEL DOUBLE-PHASE SYSTEM
«OIL-WATER»

G. Simonian, Candidate of Chemistry, Associate Professor
Yerevan State University, Armenia

The kinetics of reaction between water-soluble N-[three(hydroxymethyl)methyl]acrylamide(TA) and oil-soluble decylamine (DA) in double-phase water-heptane system in the absence and presence of surfactant is studied as a “water-oil” model. It is shown that with increasing interfacial surface and mixing rate the rate of reaction also increases. It is established that the product of TA+DA reaction doesn't dissolve in water and in heptane. During the reaction with the increasing product's concentration at the slow mixing rate the product distributes between water and heptane. This is the “chemical sandwich” and the product of reaction has the fractal structure.

Keywords: oil, water, transformation, inverse inter-phase catalysis, surfactant, amines, solvent, kinetics, chemical sandwich, fractal.

Conference participant, National championship in scientific analytics,
Open European and Asian research analytics championship

РЕАКЦИЯ МИХАЭЛЯ В МОДЕЛЬНОЙ
ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ
«НЕФТЬ- ВОДА»

Симонян Г.С., канд. хим. наук, доцент, профессор РАЕ
Ереванский государственный университет, Армения

В рамках модели “нефть-вода” изучена кинетика реакции водорастворимого N-[три(гидроксиэтил)метил]акриламид(ТА) с жирорастворимым дециламином (ДА) в двухфазной системе вода-гептан в отсутствие и присутствии поверхностно активного вещества (ПАВ). Показано, что с увеличением межфазной поверхности и скорости перемешивания скорость реакции увеличивается. Установлено, что продукт реакции ТА+ДА не растворяется в воде и в гептане, и по ходу реакции с увеличением его концентрации при малых скоростях перемешивания он распределяется между водой и гептаном. Получается «химический сэндвич», при этом продукт реакции имеет фрактальную структуру.

Ключевые слова: нефть, вода, трансформация, обращенный межфазный катализ, поверхностно-активные вещества, амины, растворитель, кинетика, химический сэндвич, фрактал.

Участник конференции, Национального первенства по научной аналитике,
Открытого Европейско-Азиатского первенства по научной аналитике

Нефть и нефтепродукты, попадающие в водную среду естественных водоемов, очень скоро перестают существовать как исходные субстраты. Нефть в природных условиях состоит из смеси метановых, нафтеновых и ароматических углеродов. В нефти также содержится некоторое количество твердых и газообразных растворенных углеродов. Главную массу в нефти составляют асфальтово-смолистые компоненты. Это темноокрашенные вещества, содержащие углерод, водород, кислород, серу и азот. Они представлены асфальтенами и смолами [1,2]. Содержание азота в нефти редко превышает 1% [2]. Нейтральные азотсодержащие соединения нефти представлены арилпроизводными аммиака, пиррола, индола, карбазола, бензокарбазола и амидами предельных и непредельных кислот.

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее опасных загрязнителей водоемов. В воде нефть находится в различных миграционных формах; поверхностных пленках, эмульсиях (типа “нефть в воде” и “ вода в нефти”), нефтяных агрегатах и комочках, в растворенной форме, сорбированный взвесями и донными осадками. Устойчивость водно-нефтяных эмульсий существенно зависит от поверхностно – активных веществ (ПАВ), которые концентрируются в межфазном слое эмульсии. В процессе формирования эмульсии принимают участие компоненты нефти с высокой поверх-

ностной активностью, нафтеновые и жирные кислоты, смолы, вещества с низкими поверхностно-активными свойствами, асфальтенами [3].

Исследование геохимии нефтезагрязненных водных геосистем показало, что в результате физических, химических и биологических процессов деградация нефти носит многоэтапный характер и характеризуется последовательным изменением эколого- геохимических характеристик. Можно сказать, что трансформация нефти протекает через реакции гидрирования, дегидрирования, гидроксигирования, оксосинтеза, карбоксигирования, декарбоксигирования, эстерификации, гидролиза, конденсации, совокупность которых приводит к деградации углеродного субстрата. Надо отметить, что непредельные органические соединения и амины образуются также в результате гидролиза белков и прямым дезаминированием аминокислот [4].

Таким образом, нефть, попадая в водную среду естественных водоемов, будучи нерастворимой в воде, образует двухфазную систему нефть-вода и реакции трансформации нефти, в основном, протекают на границе раздела фаз нефть-вода и в эмульсиях, то есть протекают реакции межфазного катализа. Межфазный катализ впервые предложен Старксом [5], который часто используют для реакции нуклеофильного замещения с участием, например алкилгалогенидов: $RX + MY =$

$RY + MX$, где RX – алкилгалогенид, MY - соль, с использованием четвертичных аммонийных солей (R_4NX), которые не обладают поверхностной активностью, играющих роль межфазных катализаторов. Применение этого метода имеет свои ограничения. Одно из них связано с тем, что только анионы переходят из водной фазы(ВФ) в органическую(ОФ), где и протекает реакция. Следует еще раз подчеркнуть, что основной средой реакции является не вода, а органическая фаза.

Второй тип межфазного катализа – это предложенный Матиасом и Ваида [6]- обращенный межфазный катализ (ОМФК), (Inverse Phase Transfer Catalysis), при котором субстрат из ОФ переходит в ВФ. Буаеом, Рокком и сотр. [7] была разработана новая методология, которая может быть в принципе применена для очень широкого класса органических реакций. Это чистый ОМФК. Идея заключается в использовании двухфазной системы, одной из которых является вода, содержащая ПАВ в количествах чуть больше ККМ в качестве переносчика субстрата из ОФ в ВФ, где находится водорастворимый реагент. При изучении влияния скорости перемешивания в присутствии ПАВ авторами работ [8] установлено новое явление: при высоких скоростях перемешивания двухфазная система превращается во временную квазистабильную эмульсию. При этом скорость эпексидирования увеличивается почти на два порядка. После

Табл.1.

Влияние S на скорость реакции ТА с ДА в системе вода - гептан при $[TA]_0 = [DA]_0 = 1.0$ моль/л $T=293K$, $W_{пер} = 100$ об./мин.

S, см ²	2	4	6	8	10
$10^5 W$, моль/лс	1.0	1.8	2.9	3.7	4.4

Табл.2.

Влияние скорости перемешивания на скорость реакции ТА с ДА в системе вода – гептан, $[TA]_0 = [DA]_0 = 1.0$ моль/л, $T=293K$, $S = 2$ см²

$W_{пер}$, об/мин.	0	100	300	500	800	1000	1200
$10^5 W_1$, моль/лс	0.9	1.0	1.3	1.6	2.0	2.3	2.5
$10^5 W_2$, моль/лс	1.0	1.3	1.9	2.6	4.1	7.1	10

остановки перемешивания система вновь становится двухфазной. Это явление названо межповерхностным катализом (МПК), (InterfaceCatalysis) [8].

Нами впервые методы ОМФК и МПК использованы для реакций присоединения нуклеофилов(аминов) по активированной двойной углерод-углерод связи[9,10], широко известны под названием реакции(конденсации) Михаэля [11].

В работах [9,10,12] нами изучено влияние природы и концентрации ПАВ, температуры и скорости перемешивания на начальную скорость реакции водорастворимого дитаноламина с жирорастворимым бутилакрилатом в двухфазной системе вода-гептан.

Целью настоящей работы является изучение в рамках модели «нефть-вода» влияния межфазной поверхности, скорости перемешивания и ПАВ на скорость реакции водорастворимого N-[три(гидроксиэтил)метил]акриламид (ТА) с жирорастворимым дециламином (ДА) в двухфазной системе вода-гептан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ТА, ДА и бромидодецилтриэтиламония (ДТАБ) производства «Aldrich» без дополнительной очистки, гексан марки «спектроскопически чистый» и дистиллированную воду. Скорость реакции ТА с ДА изучили методом УФ-спектроскопии на спектрометре «Safas-170». За расходом ТА следили по уменьшению оптической плотности гептановых растворов при $\lambda=230$ нм. Опыты проводили в цилиндрических стеклянных реакто-

рах с различными диаметрами. Соотношение объемов двух фаз 1 : 1. Использовали магнитную мешалку с регулируемой скоростью перемешивания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Показано, что начальная скорость реакции ТА + ДА в двухфазной системе вода-гептан описывается уравнением:

$$W_0 = k[TA]_0[DA]_0$$

Одна тонна нефти, попадая в водную среду, уже через 10 минут распространяется на акватории в радиусе 50 метров и толщиной 110 мм. с последующим образованием более тонкой пленки [2]. Таким образом, со временем поверхность раздела фаз (S) увеличивается. Как видно из таблицы 1, с увеличением S (совпадающая с сечением цилиндрического реактора) скорость реакции симбатно увеличивается.

По приблизительным оценкам, скорость перемещения нефтяных пленок составляет 60% от скорости течения и 2-4% от скорости ветра [2]. Как видно из таблицы 2, при повышении скорости перемешивания скорость реакции ТА с ДА увеличивается.

Как видно из таблицы 2, с повышением скорости перемешивания начальная скорость реакции ТА с ДА (W_1) симбатно увеличивается вследствие увеличения скорости диффузии ДА в водную фазу, приводящей к росту концентрации ДА в воде – в реакционной зоне (скорость реакции увеличивается от $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/лс при $W_{пер} = 0$ об/мин, до $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/лс при $W_{пер} = 1200$ об/мин.

При малых скоростях перемешива-

ния продукт реакции ТА-ДА, который не растворяется и в воде и в гептане и по ходу реакции с увеличением его концентрации распределяется между водой и гептаном. Получается «химический сэндвич», при этом продукт реакции имеет фрактальную структуру.

Когда ДТАБ отсутствует, реакция протекает на границе раздела фаз вода-гептан. Когда $[ДТАБ]_0 = 0,1$ моль/л, в водной фазе образуются мицеллы, в которых солюбилизуется ДА. Таким образом, концентрация ДА повышается в водной фазе и, кроме того, реакция протекает также в мицеллах - в новой реакционной зоне. Микроокружение в мицеллах своеобразное, кроме того, свойства объемной воды отличаются от свойств воды, находящейся в мицеллярной фазе. Этого можно было ожидать, так как ДТАБ, будучи растворимым в воде, будет способствовать переносу ДА из гептана в воду, где скорость реакции Михаэля наибольшая [13].

Влияние скорости перемешивания на скорость реакции в присутствии ДТАБ оказалось сложнее. Как видно из табл.2 (W_2), до скорости перемешивания 500 об/мин начальная скорость реакции ТА с ДА увеличивается не так резко и система двухфазная, а при $W_{пер} > 800$ об./мин начальная скорость реакции увеличивается резко (от $4.1 \cdot 10^{-5}$ моль/лс при $W_{пер} = 800$ об/мин, до $10 \cdot 10^{-5}$ моль/лс при $W_{пер} = 1200$ об/мин). Это объясняется тем, что при интенсивном перемешивании образуются сравнительно мелкие капельки с очень развитой поверхностью раздела, в результате чего общая скорость реакции увеличивается. После прекращения смешивания эмульсия спадает и вновь образуются отдельные фазы. В области скорости перемешивания 500-800 об/мин имеем смешанный механизм, то есть система не двухфазная и не эмульсия. При больших скоростях перемешивания ($W_{пер} = 1200$ об/мин) в присутствии ДТАБ до 10% превращения эмульсия нестабильная и начальная скорость реакции увеличивается на порядок, а потом получается стабильная эмульсия и реакция останавливается. Однако, при этом образуется только моноаддукт реакции.

Таким образом, в рамках модели «нефть-вода» изучена кинетика реакции ТА с ДА в двухфазной системе вода-гептан. Показано, что с увеличением межфазной поверхности и скорости перемешивания скорость реакции увеличивается. Установлено, что продукт реакции ТА+ДА не растворяется в воде и в гептане, и по ходу реакции получается «химический сэндвич», при этом продукт реакции имеет фрактальную структуру.

References:

1. Davidov S.L., Tarasov V.I. Neft' i nefteprodukty v okruzhayushchei srede [Oil and oil products in environment]. – Moscow, PFUR, 2004. – 163 p.
2. Syrkin A.M., Movsumzade E.M. Osnovy khimii nefti i gaza [Fundamentals of oil and gas chemistry]. – Textbook, Ufa, USPTU, 2002. – 109 p.
3. Pozdnyshv G.N. Stabilizatsiya i razrushenie neftyanykh emul'sii [Stabilization and destruction of oil emulsions]. – Moskva., Nedra, 1982. – 220 p.
4. Taube P.R., Baranova A.G. Khimiya i mikrobiologiya vody [Chemistry and microbiology of water]. – Moscow, Higher school., 1983. – 280 p.
5. Starks C.M. Phase-Transfer Catalysis I. Heterogeneous Reactions Involving Anion Transfer by Quaternary Ammonium and Phosponium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* – 1971, V. 93, No.1, pp. 195-199.
6. Mathias L.J., Waidia R.A. Inverse phase transfer catalysis. First report of a new class of interfacial reactions. *J. Am. Chem. Soc.* – 1986, V. 108, No. 5, pp. 1093-1094.
7. Boyer B., Betzer J.F., Lamaty G., Leydet A., Roque J.-P. Inverse phase catalysis I - Oxidation of α, β -Unsaturated Ketones by borhidrine in a micellar two-phase medium. *New J. Chem.* – 1995, V. 19, pp. 807-810.
8. Boyer B., Hambardzoumian A., Roque J.-P., Beylerian N. Reaction in Biphasic Water/organic Solvent System in the Presence of Surfactant: Inverse Phase Transfer Catalysis or interfacial Catalysis, *Tetrahedron* – 2000, V. 56, pp. 303-303.

9. Simonyan, G.S. i Beileryan, N.M., Kondensatsiya Mikhaelya v dvukhfaznoi sisteme. Primenenie metoda obrashchennogo mezhfaznogo kataliza k reaktsii butilakrilata s diethanolaminom v sisteme voda-geptan [Michael's condensation in the two-phase system. Application of a method of the reverse inter-phase catalysis to the reaction of butyl acrylate with diethanolamine in the water-geptan system]. *Kinetika i kataliz.* – 2002, V. 43, – No. 3, pp. 367-370.
10. Simonian G.S., Beylerian N.M. Roque J.-P., Boyer B. Michaelis type reaction in biphasic system. Study of the Butylacrylate – Diethanolamine reaction kinetics at high stirring rates. New case of interface catalysis. *Oxidation Communication.* – 2004, V. 27, No. 1, pp. 65-70.
11. Khimiya alkenov [Chemistry of alkenes]. edited by S.P. ataya. – Lenigrad., Khimiya, 1969., pp. 260.
12. Simonyan G.S., Pirumyan G.P. Novyi podkhod k avtokatalizu pri izuchenii kondensatsii mikhaelya v model'noi dvukhfaznoi sistemy neft'-voda [New approach to the autocatalysis at studying Michael's condensation in the model two-phase system «oil-water»]. *Ecological chemistry.* – 2010., T. 19., No. 3., pp. 168-171.
13. Simonian G.S. Beylerian N.M. The solvent action on Michaelis reaction Rate. A New parameter concerning the solvent polarity. *Oxidation Commun.* – 2003., V. 26., No. 4., pp. 485-491.

Литература:

1. Давидов С.Л., Тарасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. – М., РУДН, – 2004. – 163 с.
2. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа. – Учеб. Пособие, Уфа, УГНТУ, – 2002. – 109 с.
3. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. – М., Недра, – 1982. – 220 с.
4. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды. – М., Высш. шк., – 1983. – 280 с.
5. Starks C.M. Phase-Transfer Catalysis I. Heterogeneous Reactions Involving Anion Transfer by Quaternary

Ammonium and Phosponium Salts. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971, – V. 93, – № 1, – P. 195-199.

6. Mathias L.J., Waidia R.A. Inverse phase transfer catalysis. First report of a new class of interfacial reactions. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986, – V. 108, – № 5, – P. 1093-1094.
7. Boyer B., Betzer J.F., Lamaty G., Leydet A., Roque J.-P. Inverse phase catalysis I - Oxidation of α, β -Unsaturated Ketones by borhidrine in a micellar two-phase medium. // *New J. Chem.* – 1995, – V. 19, – P. 807-810.
8. Boyer B., Hambardzoumian A., Roque J.-P., Beylerian N. Reaction in Biphasic Water/organic Solvent System in the Presence of Surfactant: Inverse Phase Transfer Catalysis or interfacial Catalysis // *Tetrahedron* – 2000, – V. 56, – P. 303-303.
9. Симонян, Г.С. и Бейлерян, Н.М., Конденсация Михаэля в двухфазной системе. Применение метода обращенного межфазного катализа к реакции бутилакрилата с диэтаноламином в системе вода-гептан. // *Кинетика и катализ.* – 2002, – V. 43, – № 3, – P. 367-370.
10. Simonian G.S., Beylerian N.M. Roque J.-P., Boyer B. Michaelis type reaction in biphasic system. Study of the Butylacrylate – Diethanolamine reaction kinetics at high stirring rates. New case of interface catalysis. // *Oxidation Communication.* – 2004, – V. 27, – № 1, – P. 65-70.
11. Химия алкенов./под ред. С. Патая/. – Л., Химия, – 1969. – 260 с.
12. Симонян Г.С., Пирумян Г.П. Новый подход к автокатализу при изучении конденсации Михаэля в модельной двухфазной системы нефть-вода. // *Экологическая химия.* – 2010. Т. 19. № 3. С. 168-171.
13. Simonian G.S. Beylerian N.M. The solvent action on Michaelis reaction Rate. A New parameter concerning the solvent polarity. // *Oxidation Commun.* – 2003. – V. 26. – № 4. – P. 485-491.

Information about author:

1. Geworg Simonian - Candidate of Chemistry, Associate Professor, Yerevan State University; address: Armenia, Yerevan city; e-mail: sim-gev@mail.ru